

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-218015

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 8 G 18/32	N D T		C 0 8 G 18/32	N D T
	18/65	N E Z	18/65	N E Z
C 0 8 J 3/03	C F F		C 0 8 J 3/12	C F F Z
	3/075	C F F	C 0 9 D 11/10	P T U
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-25184

(22)出願日 平成7年(1995)2月14日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 加瀬 光雄

千葉県千葉市美浜区幸町1-5-2-706

(72)発明者 今野 英寿

千葉県茂原市東郷1533-4

(72)発明者 田林 勲

埼玉県久喜市本町6-2-15

(72)発明者 村松 一郎

千葉県市原市ちはら台4-12-15

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 ジェットインク用ポリマー微粒子及びそれを含有するジェットインク

(57)【要約】

【構成】 色材を内包し、平均粒子径が5～700nmで、かつ最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値に於いて1.3以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とするジェットインク用ポリマー微粒子及び該ジェットインク用ポリマー微粒子を必須成分として含有するジェットインク。

【効果】 本発明は、インクジェットの詰まりがなく、貯蔵安定性に優れ、かつ優れた摩耗性、耐久性耐水性、耐溶剤性、耐薬品性を持つジェットインク用ポリマー微粒子と、それを用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、長く印刷部が鮮明なジェットインクを提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材を内包し、平均粒子径が 5～700 nm で、かつ最大粒子径が 1000 nm 以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターの m 値に於いて 1.3 以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とするジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 2】 有機溶剤に不溶であることを特徴とする請求項 1 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 3】 有機溶剤がアセトンであることを特徴とする請求項 2 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 4】 ポリマー微粒子が架橋構造を有することを特徴とする請求項 1 から 3 の何れか一つに記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 5】 ポリマー微粒子がウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れか一つに記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 6】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 7】 ポリマー微粒子が球状であることを特徴とする請求項 1 から 6 の何れか一つに記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 8】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) と、ポリアミン (C) を必須の成分として反応して得られるウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 5 から 7 の何れか一つに記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 9】 ウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有することを特徴とする請求項 5 から 8 の何れか一つに記載のポリマー微粒子。

【請求項 10】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) と色材とを予め混合した後、ウレタン系微粒子を調製することを特徴とする、請求項 5 から 9 の何れか一つに記載のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 11】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) とポリイソシアネート (B) とを、必要に応じて非反応性の有機溶剤の存在下で混合して有機相を調製することを特徴とする、請求項 8 から 10 の何れか一つに記載のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 12】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) の分子中にカルボキシル基を有するものであることを特徴とする、請求項 11 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 13】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) とポリアミン (C) における水酸基と活性

水素基を有するアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート (B) の当量が、1 以上であることを特徴とする、請求項 8 から 12 のいずれか一つに記載のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 14】 分子中にカルボキシル基を有するポリオール (A) と、該ポリオール (A) とポリアミン (C) の水酸基当量と活性水素基当量の総和に対し、ポリイソシアネート (B) の当量が 1 以上であることを特徴とする、請求項 8 から 13 のいずれか一つに記載のインクジェット用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 15】 分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする請求項 14 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 16】 請求項 1 から 9 のいずれか一つに記載のインクジェット用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジェットインク用ポリマー微粒子と、その製造方法、並びに該ジェットインク用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクに関する。

【0002】 本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、平均粒子径が 5～700 nm で、かつ最大粒子径が 1000 nm 以下である、色材を内包したポリマー微粒子であって、更に粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターの m 値に於いて 1.3 以上の形状を有するものである。

【0003】 本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、水等の分散媒に対して安定で、室温において被膜形成性を有し、しかもアセトンに対して不溶な被膜を形成するものであり、本発明のポリマー微粒子を含んで成るインクは、インクジェット記録方式に最適な耐久性の優れたインクを与えるものである。

## 【0004】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、インクの無駄がなく、用紙に普通紙が使用できるため、経済的であり、カラー化が容易で高品位の印刷が得られ、印刷時の騒音も少ない等幾多の利点を有している。

【0005】 しかし、インクジェット記録方式に用いられるインクは、基本的に水溶性樹脂を主体とする水性インクが用いられているため、従来の印刷物は水や汗によって滲みを生じ、印刷部が不鮮明になり易く、更に摩擦性、耐久性に劣る等、実用上において重大な欠点を有していた。

【0006】 これらの欠点を改善する方法として、既に幾多の試みがなされ、従来の水溶性樹脂に替わるバインダーとして、例えば、特公昭 58-45272 号公報においては、予めポリオールとジイソシアネートから調製した 0.01～1.0 ミクロンの粒子径を有するポリウ

レタンラテックスに、アセトンと酢酸エチルの混合溶剤などの有機溶剤の存在下に疎水性の染料を添加、混合することにより該染料を内包せしめたポリウレタンラテックス粒子と水性媒体から成るインキが開示されている。

【0007】また特開昭62-95366号公報においては、有機溶剤に可溶なポリマーと有機油溶性染料を水不溶性の有機溶剤中に溶解せしめ、これを水中に懸濁、乾燥して、0.3～1ミクロンの染料を内包する微粒子に再分散してインキとして用いる方法が開示されている。

【0008】また更なる改良方法として特開平6-145570号公報では、水に不溶な樹脂エマルジョン、例えば、ポリアクリル酸エステルエマルジョンを用いて顔料と高分子分散剤を含むインクジェット記録用インクにおいて、その組成成分比を規定することにより、滲みの無い高品位のインクが得られることを提案している。しかしながら、これら何れの方法も従来からの欠点を十分に克服できるものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、インクジェットの詰まりがなく、貯蔵安定性に優れ、かつ優れた摩耗性、耐久性耐水性、耐溶剤性、耐薬品性を持つジェットインク用ポリマー微粒子と、それを用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、長く印刷部が鮮明なインクジェット用インクを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意研究を行い、色材を内包し、室温に於いて皮膜形成性を有し、有機溶剤に不溶なポリマー微粒子、好ましくは架橋構造を有するウレタン系ポリマー微粒子をインクジェット記録用のインクに用いることにより、従来の課題が一挙に解決されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は色材を内包し、平均粒子径が5～700nmで、かつ最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値に於いて1.3以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とするジェットインク用ポリマー微粒子である。

【0012】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は有機溶剤に不溶であることを特徴とし、特に該有機溶剤がアセトンであることを特徴とするものであり、ポリマー微粒子が架橋構造を有することを特徴とする。

【0013】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、特にポリマー微粒子がウレタン系微粒子であることを特徴とするものであり、とりわけポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする。更に、該イオン対を形成し得る基がカルボキシル基であるものが好ましく用いられる。

【0014】更に本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、ポリマー微粒子が球状であることを特徴とするものであり、またポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、ポリアミン(C)を必須の成分として反応して得られるウレタン系微粒子を含むものであり、とりわけ、該ウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有するものを含むものである。

【0015】また本発明は、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と色材とを予め混合した後、ウレタン系微粒子を調製することを特徴とする、ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法である。

【0016】即ち、本発明は、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを、必要に応じて非反応性の有機溶剤の存在下で混合して有機相を調製することを特徴とする、ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法、該製造方法のイオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)の分子中に特にカルボキシル基を有するものであることを特徴とする、ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法を含むものである。

【0017】更に詳しくは、本発明のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法は、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)とポリアミン(C)における水酸基と活性水素基を有するアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート(B)の当量が、1以上であることを特徴とするものであり、また分子中にカルボキシル基を有するポリオール(A)と、該ポリオール(A)とポリアミン(C)の水酸基当量と活性水素基当量の総和に対し、ポリイソシアネート(B)の当量が1以上であることを特徴とするものである。

【0018】またこれらの製造方法において使用するポリオール(A)が分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とするジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法を含むものである。更に本発明はこれらのインクジェット用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクを含むものである。

【0019】以下、本発明の内容を具体的に説明する。なお、一般にジェットインク、またはインクジェットインクなる言葉を用いるが、これは、いずれもインクジェット方式による記録、ないし印刷に用いるインクを意味するものである。日本語では、インクジェット記録用インク、あるいはインクジェット印刷用インクなる用語等が用いられているが、英語では、インクジェットインク(InkJet Ink)なる用語が用いられている例が見られるが、本発明ではこれらをジェットインクと称する。

【0020】即ち、本発明は、色材を内包し、平均粒径が5～700nm、最大粒径が1000nm(1μm)以下、粒度分布がワイブル確率分布の形状パラメーターのm値で1.3以上を有する粒度の揃った、有機溶剤に

不溶であることを特徴とするインクジェット用ポリマー微粒子、及び該微粒子を用いたジェットインクに関するものである。

【0021】本発明のポリマー微粒子は、その前提として色材を内包するものであり、ここに言う内包の意味は、基本的に、色材が微粒子中に均一な状態で内包されているものを言う。また有機溶剤に不溶なポリマー微粒子とは、微粒子を構成するポリマー粒子の結晶性、あるいは、溶解しにくいポリマー組成などに起因する微粒子もあり得るが、好ましくは、架橋構造を有するポリマー微粒子を意味するものであり、その場合の代表的な有機溶剤としては、ジェットインクに求められる性能から、一般的にはアセトン意味する。

【0022】しかし、ジェットインクに用いられる有機溶剤は必要によっては変えられるものであり、その例としては、アセトンとブタノールの併用、あるいはメチルエチルケトン等を挙げることができる。ここで言う、アセトン等の有機溶剤に不溶と判断する基準は、本発明の微粒子を室温で塗布、乾燥、熟成して得られる皮膜を室温下に該有機溶剤中に一昼夜、浸漬し、不溶分が50%以上であることを目安とするものである。

【0023】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、ジェットインクがインクジェットの微細なノズルを通過して記録に用いられるものであるため、該ポリマー微粒子の粒度は厳密な管理が必要であり、本発明のジェットインク用ポリマー微粒子の平均粒径は5~700nmであり、かつ最大粒径が1000nm(1μ)以下のものである。

【0024】これらの製造の為には、平均粒径、及び最大粒径の値と粒度分布に関して、厳密な管理が求められ、必要に応じて、微粒子の特別な粒度設定、管理が必要とされると共に、管理基準を任意に設定し、球状で粒度の揃った微粒子を製造し得ることが重要である。

【0025】本発明におけるポリウレタンポリ尿素粒子は通常、その製法からほぼ球状であり粒径も球を基本形状として求められる。こうした粒子は通常、粒径が不均一な多数の粒子から構成されているので、平均粒径と粒度分布によりその構成を表現する必要がある。

【0026】本発明者らは、既に粒度の数値管理に関する最適の方法として、信頼性工学の分野で、従来から広く用いられているワイブル確率分布の形状パラメータのm値で微粒子の粒度分布を数値表現できる方法を報告している(高分子論文集、50巻、No. 5、1993年)。

【0027】平均粒径とは、一般的に個数平均、長さ平均、面積平均、体積平均があるが、本発明という平均粒径とは、通常用いられる体積平均である。またワイブル分布とは、下記の式1で表される。

$$F(t) = 1 - \exp[-(t/\eta)^m] \quad (式1)$$

(式中、F(t)はワイブル分布関数、tは粒径、ηは

尺度母数、mは形状母数である。)

【0028】なお、ワイブル確率分布において粒度分布を表す形状母数m値は、値の高いほど粒度の揃っていること、即ち、粒度分布のシャープなことを示している。もちろん、ワイブル分布で全ての粒度分布を完全に表現する事はできないので、最大限に近似できた値を用いる。

【0029】本発明のポリマー微粒子の粒度は、m値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上の粒度の揃ったものであることが望ましい。本発明のポリマー微粒子は、既に記述した如く室温で被膜形成性を有し、更に望ましくは有機溶剤に不溶なものであり、ジェットインクに求められる性能の面から、耐久性等の優れたウレタン系の架橋微粒子が好ましいものであり、更にウレタン系架橋微粒子にあっては、ウレタン結合を有する架橋構造を有するものが特に好ましいものである。

【0030】上記の平均粒径を有するウレタン系架橋微粒子の製造方法については、これまでに下記のような種々の報告がなされている。例えば、

a) 特公平3-12563号公報においては、4級アンモニウム基を含有し、自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用し、有機溶剤で希釈した状態で分散、脱溶剤してウレタン系架橋微粒子を水分散体として得る方法や、

【0031】b) 特開平3-128912号公報、及びc) 特開平4-249517号公報等においては、前記の公告特許と同様に自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用してポリアミンを含む水中に分散し、ウレタン尿素架橋微粒子の水分散体を得る方法が提案されている。

【0032】更に改良されたウレタン系架橋微粒子としては、d) 本発明者らの発明になるイオン対を形成し得る基を有するポリオールとポリイソシアネートをポリアミンを含む水中に分散せしめて得られるウレタン尿素架橋微粒子が挙げられる。

【0033】なお、ウレタン尿素架橋微粒子なる名称は、従来は微粒子の製造時における配合組成、製造手順からの推定構造に基づくものであるが、最近、本発明者等の比較的粒径の大きなウレタン微粒子の構造解析に関する研究結果から、上記の推定構造の正しいことが証明されている(Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference、43頁)。

【0034】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子にあっては、上記のa)~d)の特許に記載されたウレタン系架橋微粒子は、従来の微粒子に比較して好ましいものではあるが、その中にあっても、特にd)に記載されたポリマー微粒子が特に好ましいものである。

【0035】即ち、上記、a)～c)に記載された特許では、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマー中に色材を分散させることが必要であるが、イソシアネート基は水、湿気に対して敏感であるため、微粒子は色材中に含まれる水分、空気中の湿気の影響を受け易く、製造上においては品質安定化のために相当の配慮が必要である。

【0036】一方、d)本発明者らのポリマー微粒子をジェットインク用ポリマー微粒子の製造に用いると、色材に対して安定性が良い、変質の心配の無い、イオン対を形成し得る基を有するポリオールに、予め色材を安定的に充分分散させることが出来る。

【0037】次いで該ポリオールをポリイソシアネートと混合し、必要に応じて有機溶剤で希釈して粘度調製の後、ポリアミンを含む水中に分散させ、イソシアネート基とアミノ基との尿素化反応により、微粒子表面にシェルを形成させ、更に、微粒子の内部はポリオール分子中の水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応によって架橋硬化せしめせることにより、色材を内包する本発明のジェットインク用のポリマー架橋微粒子を極めて容易に、かつ安定して得ることができる。

【0038】本発明のジェットインクにおいて、特に望ましいウレタン系架橋微粒子は、平均粒子径が5～700nmで、最大粒子径が1000nm以下であり、かつ粒度分布がワイブル確率分布のm値で1.3以上で、室温で被膜形成性を有し、かつ有機溶剤に対して不溶であるポリマー微粒子であり、望ましくはウレタン系架橋微粒子である。

【0039】該微粒子の好適なものは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、ポリアミン(C)を必須の成分して反応して得られる色材を内包する架橋微粒子である。なお、その際、ウレタン系架橋微粒子は、通常、水分散体の形で得られるものである。

【0040】本発明に用いられる、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)は、対イオンとなり得る基の存在下でイオンを形成して親水性を付与すると共に、更にポリイソシアネートと反応性を有する、少なくとも2個以上の水酸基を併せ持つ、数平均分子量300～10,000を有するポリオールである。

【0041】例えば、分子中にカルボキシル基を有し、該カルボキシル基をアミンやアンモニア等の塩基で中和することによって塩を形成し得る、数平均分子量300～10,000を有するポリオールであり、イオン対を形成し得る基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸エステル基、あるいは三級アミノ基等が挙げられる。

【0042】この中にあって、微粒子の種々の性能面でのバランスが取り易く、操作が容易で、好ましいものの一つとして、カルボキシル基を挙げることができる。即

ち、カルボキシル基を有するポリオールは、アミン等の塩基で中和して4級化することにより、容易にイオン対を生成する。カルボキシル基を含有したポリオールは、通常、公知の方法によって容易に製造できるものである。それらのうち、特に代表的なものを例示すれば、例えば、

【0043】カルボキシル基を有する、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ラクトン変性ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アルキドポリオール、ロジン変性アルキドポリオール、フェノール樹脂変性ロジンエステル、ポリエーテルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリオレフィンポリオール、エポキシ変性ポリオール、シリコン変性ポリオール、又はフッ素ポリオールなどが挙げられる。

【0044】イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)としては、上記の各種ポリオールのカルボキシル基の代わりに、アミノ基を有するポリオールも当然のことながら用いることが出来る。

【0045】上記のイオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)の代表的な幾つかのポリオールについて、その原料、製法等に関する説明を記すれば、以下の通りである。

【0046】a)ポリウレタンポリオールは、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ヒドロキシジバニルヒドロキシジバレート等の2官能のアルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリンもしくはヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の3官能以上のアルコール類、

【0047】ポリプロピレングリコール、ポリルロピレントリオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール等、及び/又は上述した各種ポリオール類の少なくとも1種以上と、後掲するジイソシアネート化合物(モノマー)及びそれらの化合物から誘導されるポリイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とを反応せしめて得られるカルボキシル基を有するポリオール等をその例として挙げることができる。

【0048】b)アクリルポリオール、例えば、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレート、及び $\beta$ -ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基含有アクリル単量体と、メタアクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体、更にこれらと共重合可

能な他のアクリル単量体、

【0049】例えば、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、エチルアクリレート等、マレイン酸ジブチル、スチレン等の共重合せしめた、水酸基とカルボキシル基を分子中に有するアクリル重合体がアクリルポリオール例として挙げられる。なお、上記のカルボン酸基含有アクリルポリオールは、その設計により、1分子中に任意の数の水酸基を有するものを容易に得ることができる。

【0050】c) ポリエステルポリオールは、上記の如き各種多価アルコールの1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合により得られる、分子中にカルボキシル基を残存せしめたポリエステルポリオールであれば良い。ここに言う多価カルボン酸の代表的なものとしては、以下のものが挙げられる。

【0051】即ち、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、1,2,5-ヘキサトリカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、又は2,5,7-ナフタレントリカルボン酸などである。

【0052】d) ラクトン変性ポリエステルポリオールは、例えば、その一例として上記、a)に記載したポリエステルポリオールを用いてε-カプロラクトン、δ-バレロラクトンもしくは3-メチルーδ-バレロラクトンの如き各種ラクトン類と開環重合によって容易に得られるものであり、分子中にカルボキシル基を残存させた形のラクトン系ポリエステルポリオール類である。

【0053】e) ポリエステルアミドポリオールは、アミノアルコール、例えば、エタノールアミンを上掲したポリエステルポリオールの原料の一つとして共縮合させることによって得られる分子中にカルボキシル基を残存させたものが、その例として挙げられる。

【0054】f) アルキドポリオールは、例えば、上記、a) ポリエステルポリオールの製造に於いて用いられる2官能アルコール類の一部に変えて、各種の油脂類とグリセリンのエステル交換によって得られるモノグリセライドを用いることにより、容易に製造できる物である。

【0055】g) ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレン・オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルグリコール類、

【0056】或いはトリオール類等の少なくとも1種以上と、後掲する2、ないし3官能以上のポリイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピ

オン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とのウレタン化反応生成物や、上掲したポリエーテルポリオール類の少なくとも1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合によって得られるものである。

【0057】i) ポリチオエーテルポリオールは、チオジグリコールと、上記の多価アルコール類、多価カルボン酸類とホルムアルデヒド、アミノアルコールもしくはアミノカルボン酸と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類との縮合反応によって得られる、分子中にカルボキシル基を含有するポリチオエーテル類が、その例として挙げられる。

【0058】j) ポリカーボネートポリオールは、上記の多価アルコール類とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したのジオール類とをジアリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネートと反応させることによって得られるカルボキシル基を有するポリオールがその例として挙げられる。

【0059】k) ポリアセタールポリオールは、例えば、グリコール又はヘキサンジオール、或いはトリメチロールプロパン等とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したポリオール類とをホルムアルデヒドと反応させることによって製造されるカルボキシル基含有ポリオールがその例として挙げられる。

【0060】l) ポリオレフィンポリオールは、例えば、水酸基を末端に有する多官能のブタジエンプレポリマー、イソプレンプレポリマーに、マレイン酸、或いはイタコン酸等を付加せしめることにより、得られる分子中にカルボキシル基を有するポリオールを、その例として挙げることができる。

【0061】m) エポキシ変性ポリエステルポリオールとしては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、一価及び／又は多価アルコールのグリシジルエーテル、あるいは一塩基酸及び／又は多塩基酸のグリシジルエステルの如き各種のエポキシ化合物を、上記したポリエステルポリオールの合成時に、1種以上併用して得られる多官能のポリオールである。

【0062】n) シリコンポリオールは、分子中にシロキシ結合を有するポリオールであり、反応性基を有するシリコン化合物を、上記したそれぞれのポリオールの原料の1部として反応させて得られる各種シリコンポリオールが挙げられる。反応性基を有するシリコン化合物として代表的なものを示せば、

【0063】水酸基を有するシリコン化合物としては、X-22-160-AS、X-22-160A、X-22-160B、X-22-160C等（信越シリコン株式会社製）や、SH-3746、SF-8428、SH-3771、BY-16-036、BY-16-027、BY-16-038（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0064】アミノ基を有するシリコン化合物としては、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161-C（信越シリコン株式会社製）等や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-841、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0065】及びグリシジル基を有するシリコン化合物としては、X-22-163AS、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C（信越シリコン株式会社製）や、SF-8413、SF-8411（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、ビニル基を有するシリコン化合物としては、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C（信越シリコン株式会社製）等、

【0066】チオール基を有するシリコン化合物としては、X-22-167AS、X-22-167A、X-22-167B、X-22-167C（信越シリコン株式会社製）等が挙げられる。3官能以上のシリコンポリオールは、上掲した3官能性以上の各種ポリールの合成時に、上記した各種の反応性を有するシリコン化合物を反応させることによって得られる。

【0067】o) フッ素ポリオールは、分子中にフッ素原子を有するポリオールであり、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、（パー）フルオロアルキルエーテル（但し、アルキル基の炭素数1~18）又はアルキル基がC1~C18なるパーフルオロアルキル・トリフルオロビニルエーテルに代表されるフッ素ビニル単量体と、水酸基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を共重合して得られる、分子中にカルボキシル基を含有する多官能のフッ素ポリオールが挙げられる。

【0068】本発明においては、上記の各種ポリオール（A）を、単独、もしくは2種以上併用しても良い。ポリオール（A）の数平均分子量としては、300~50,000、好ましくは500~30,000、更に好ましくは1,000~10,000であることが、ポリマー微粒子内部の十分な架橋のために好適である。

【0069】またポリオール（A）は、有機溶剤に溶解され、希釈された形で、反応に用いられても良い。ポリオール（A）に含有されるイオン対を形成し得る基、例えばカルボキシル基などの酸基の場合には、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の3級アミンやアンモニア等の塩基で中和した塩、即ち、4級アンモニウム塩、即ちイオン対の形で使用される。

【0070】上記の如く、イオン対を形成し得る基は本発明のポリオール（A）中に容易に導入することが出来

るものであり、イオン対を形成し得る基としては、カルボキシル基がその代表例であり、カルボキシル基を有するポリオールの場合、その濃度は酸価で15~100、好ましくは20~60程度のものが、安定な微粒子の水分散体を得る上で有効である。該ポリオール（A）の酸価が低すぎると本発明の微細な粒度の微粒子の生成が難しく、酸価が高すぎる場合には微粒子の耐久性等の性能面で好ましくない。

【0071】ポリオール（A）として一般的なものとしては、ポリエステルポリオール、アルキドポリオール、ポリウレタンポリオール、ヒドロキシル基含有ビニル共重合体等があげられるが、これらのポリオールに限定されるものではなく、必要に応じて、その他のポリオールも使用し得るものである。

【0072】一方、ポリイソシアネート（B）を構成するイソシアネート類としては、それら自体が公知であるようなものは、一般的に使用しうるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示すれば、

【0073】トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-もしくはp-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、又はトリフェニルメタントリイソシアネートの如き芳香族ジ-ないしトリイソシアネートモノマー類や、水添トリレンジイソシアネート、

【0074】水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネートの如き脂肪族、又は脂環式ジイソシアネートモノマー類などが挙げられる。本発明には、これらの単独もしくは、2種以上から構成されるポリイソシアネート（B）を単独もしくは、2種以上の併用してもよい。

【0075】あるいは、これらの各種ジイソシアネートモノマー類から誘導される3官能以上のポリイソシアネート型ポリイソシアネート、アダクト型ポリイソシアネート又はビューレット型ポリイソシアネートの如き各種のイソシアネートプレポリマーもポリイソシアネート（B）として好ましく使用することができる。

【0076】更に、特に望むならば、上掲された如き各種のイソシアネートモノマー類やポリイソシアネート類の1種以上と、上掲された多価アルコール、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、

【0077】ラクトン変性ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アルキドポリオール、ポリエーテルポリオール、変性ポリエーテルポリオール



ル、ポリチオエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリオレフィンポリオール、エポキシ変性ポリオール、

【0078】シリコンポリオール、又はフッ素ポリオールの如き各種ポリヒドロキシ化合物の1種以上とをウレタン化反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタン変性ポリイソシアネートプレポリマー類などを、用いても良く、これらは単独使用で使用するほか、2種以上の併用でもよい。

【0079】ポリイソシアネート (B) の選択に当たっては、耐候性や機械的物性などを考慮した場合には、原料イソシアネートモノマーの種類としては、脂肪族系及び／又は脂環式系が好ましい。更に、取扱い上の安全性や、毒性を考慮した場合には、ポリイソシアネート

(B) としては、これらのイソシアネートプレポリマーを用いるのが好ましい。

【0080】ポリイソシアネート (B) の数平均分子量は、性能の優れた架橋微粒子を得る上から、100～3,000なる範囲内、好ましくは200～2,000、更に好ましくは400～1,500なる範囲内にあることが望ましい。

【0081】本発明において使用する好適なポリアミン (C) は、公知慣用のジアミン、ポリアミン又はそれらの混合物であるが、そのうちでも特に代表的なもののみを挙げれば、1,2-エチレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、ヒドラジン、ヒドラジン-2-エタノール、ビス-(2-メチルアミノエチル)-メチルアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、

【0082】N-メチル-ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1-アミノエチル-1,2-エチレンジアミン、ビス-(N,N'-アミノエチル)-1,2-エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、2,4,6-トリアミノトルエントリヒドロクロライド、1,3,6-トリアミノナフタレン、イソホロンジアミン、

【0083】キシリレンジアミン、水添キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルメタン又は水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、あるいは、X-22-161-AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C (信越シリコン株式会社製) や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-8417、BY-16-849、BY-16-872 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) 等のシリコン系ポリアミン類、

【0084】更に、ジエチレントリアミンなどのポリアミン類に、パーフルオロオクチルクロライドやパーフル

オロオクチルスルホライドなどのパーフルオロアルキル化合物を付加した化合物に代表されるフッ素系ポリアミン類などの、ポリアミンモノマーの誘導体などが挙げられるが、耐候性の観点からは、脂肪族系及び／又は脂環族系の使用が望ましい。

【0085】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子に包含させる色材としては、有機溶剤に溶解あるいは微細分散が可能なものであれば、染料、顔料のいずれであっても良い。染料としては、例えば代表的な種類としてはアゾ系染料 (黄、赤、オレンジ、紫等)、金属錯塩染料、ナフトール系染料、アントラキノン系染料 (バイオレット、青等)、トリアリールメタン系染料 (バイオレット)、

【0086】アジン系染料 (赤紫)、インジゴ系染料、カーボニウム系染料、キノイミン系染料、シアニン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、ニトロソ系染料、ベンゾキノ系染料、ナフトキノ系染料、ナフタルイミド系染料、ペリノン系染料、フタロシアニン系染料などが挙げられる。

【0087】顔料としては、例えば、不溶性アゾ系顔料 (黄: ジスアゾイエローAAA、ジスアゾイエローAAMX、ファストイエロー10G等、オレンジ: ジスアゾオレンジPMT、ジアニシジンオレンジ等)、アゾレーキ系顔料 (赤: ウォッチングレッド (Ba)、(Ca)、(Sr)、レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B等)、キナクリドン系顔料 (赤: キナクリドンマゼンダ、紫: キナクリドンレッド等)、フタロシアニン系顔料 (青: 銅フタロシアニンブルー $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、非結晶非凝集 $\beta$ 型等、緑: 銅フタロシアニングリーン等) を挙げるができる。

【0088】本発明のインクジェット用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク中の染料または顔料の含有量は、染料または顔料がポリマー微粒子に1～30重量%含まれるポリマー微粒子を用いることにより、インク中の該ポリマー微粒子の含量が1～50重量%であり、インク全体としての染料または顔料含有量が2～10重量%のものである。

【0089】本発明における好ましいポリマー微粒子を得るための一般的な手順は、本発明者等の発明になる方法を挙げる事が出来る。即ち、本発明の微粒子、ウレタン系架橋微粒子は、イオン対を形成し得るポリオール (A)、例えば、カルボキシル基を有するポリオールを色材と混合後、三級アミン、或いはアンモニアにより中和 (四級化) し、これを速やかにポリイソシアネート (B) と混合し、ポリアミン (C) を含む媒体、通常、水媒体中に分散、熟成せしめることにより得られるものである。

【0090】上記の微粒子を得る方法においては、ポリオール (A) の水酸基とポリアミン (C) のアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート (B) の当量が



1以上であることが好ましい。

【0091】更に詳しくは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール（A）のヒドロキシ基当量とポリイソシアネート（B）のイソシアネート基当量との比率を0.1：1～0.9：1、好ましくは0.1：1～0.8：1、更に好ましくは0.2：1～0.7：1なる範囲で両成分を混合し、これら両成分の混合物それ自体が、三次元架橋し得る組成にすることが好ましい。

【0092】即ち、該混合物を完全にウレタン化反応した際はゲル状になり、溶剤に溶解しないような配合にすることが必要である。また、ポリアミン（C）は、イソシアネート基の1当量につき0.2～1.0当量、好ましくは0.3～1.0当量、更に好ましくは0.4～0.9当量を添加する。

【0093】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子においては、粒子内部におけるウレタン化反応を三次元的に進行させることで、従来技術では得られなかった粒子全体の強靱性や耐溶剤性の向上が図られる。粒子内部の三次元的ウレタン化反応の為に、使用するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）は、その全20てが3官能以上の官能基を有する必要はないが、少なくともその一部は、3官能以上の官能基を有するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）である必要がある。また3官能以上のポリアミンを添加することも有効である。

【0094】即ち、使用する反応成分として、3官能以上の官能基を有するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）をポリオール（A）とポリイソシアネート（B）との総量中の、少なくとも0.1モル%以上、好ましくは0.2モル%以上、更に好ましくは0.330モル%以上用いて、残りは通常2官能性のイオン形成性を有するポリオール及び／又はポリイソシアネートを使用して、良好な粒子内部の三次元架橋構造を得ることができる。

【0095】本発明に言う三次元架橋構造とは、アセトン24時間浸漬によるゲル分率測定法で、ゲル分率が50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%であるものを言う。

【0096】本発明に於いては、水相中に分散される有機相に、必要に応じて、非反応性の有機溶剤を添加して40粘度を低下せしめ、水相への分散性を向上せしめることができる。使用できる有機溶剤としては、イオン対を形成し得る基を有するポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、有機金属触媒（ウレタン化触媒）、及びポリアミン（C）と非反応性の溶剤であれば良い。

【0097】これらの溶剤としては、例えば、エステル、エーテル、ケトン系、芳香族系又は脂肪族系炭化水素が適しており、就中、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサ

ン、ジフェニルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン又はミネラルスピリットなどが適している。これらの有機溶剤は、必要に応じて、微粒子形成中あるいは微粒子形成後に、加熱や減圧などの処理、溶剤置換等により除去あるいは置換してもよい。

【0098】また有機相が分散される水相は、ノニオン系、アニオン系、又はカチオン系の各種の界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ヒドロキシアシルセルロース、カルボキシアシルセルロース、アラビアゴム、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン及びエチレン無水マレイン酸共重合体などの各種保護コロイドから選ばれる1種以上を含有しても差し支えないが、特に耐水性等を必要とする場合は、上記界面活性剤や保護コロイドの使用は好ましくない。

【0099】本発明は、ウレタン系微粒子の内部においては積極的にウレタン化反応をさせることに特徴の一つを有するものであるが、公知の如く、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのウレタン化反応は、特にイソシアネート基が脂肪族あるいは脂環族系に基づく場合には、アミノ基との尿素化反応に比較して反応速度が遅い傾向にある。

【0100】周知の如く、水とイソシアネート基との反応性はヒドロキシル基との反応性に比較して極めて遅く、通常ポリアミン（C）の添加により形成される外壁による隔離効果により、水分の微粒子内部への浸透は無視できる処から、反応温度を上げ、時間をかけることによって、微粒子内部でのウレタン化反応を実施するという目的は達成できるが、有機金属触媒の使用による反応促進が好ましい。

【0101】これらの有機金属触媒としては、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応を促進せしめる公知慣用のナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、テトラ-*n*-ブチル錫、トリ-*n*-ブチル錫アセテート、*n*-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ヒドロオキシド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫又はカリウムオレエートの1種以上が用いられる。

【0102】即ち、該有機金属触媒を有機相に対して5～10,000ppm、好ましくは、8～5,000ppm、更に好ましくは10～1,000ppmなる範囲で添加することにより、極めて短時間に強靱な架橋微粒子が形成される。

【0103】触媒の添加方法としては、有機相を水相中に分散せしめる工程とポリアミン（C）を添加する工程との中間で行うことによりポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体を得ることができるが、触媒を水分散化（微細分散化）に先だって、有機相中に添加せしめることがより好ましい。

【0104】水分散化（微細分散化）に先だつての該触媒の有機相への添加は、水相への分散化後に該触媒を添

加するよりも、水の影響が無く、有機相中のポリオール(A)とポリイソシアネート(B)との混合物に、触媒が均質に分散できることから、微粒子内部の架橋が均質となり高品質のポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体を得るため、より好ましい結果を与える。

【0105】ポリアミン(C)を添加した後の当該触媒の添加は、微粒子外壁が形成されつつある状態のために、当該触媒が粒子内部に取り込まれ難くなり、微粒子内部のウレタン化反応の促進性が低下する傾向にあることから、あまり好ましくない。本発明のポリマー微粒子に内包する色材は、記述のように染料、及び顔料の何れも使用することができる。

【0106】本発明により製造されるポリマー微粒子の場合は、微粒子に内包させる色材を、予め有機相中のポリオール(A)に分散・内包あるいは溶解させておくことができるため、一層安定した品質の微粒子の極めて容易に得られる利点がある。

【0107】また、一方、本発明のポリマー微粒子には、特に望むならば、色材以外にも芯物質として、様々なものを内包せしめることができる。かかる内包用の芯物質は有機相中に存在させて、ポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体内部に取り込むものであるが、こうした芯物質の範囲や種類などは、特に限定されることはなく広範囲に及ぶものである。本発明における芯物質の主たるものは、当然のことながら色材であるが、場合によっては、更に香料、磁性物質、発泡剤などを併用しても良い。

【0108】ポリマー微粒子の設計に際しては、有機相を構成するポリオール(A)中のイオン対を形成し得る基の種類、使用量、中和度、あるいは分散工程での攪拌速度や反応温度などの諸条件を適宜選択することにより、ジェットインク用ポリマー微粒子として好適なポリマー微粒子の架橋密度及び粒子径を自由に設計し調整することができる。

【0109】本発明のポリマー微粒子の平均粒子径は、動的光散乱測定法による測定、例えば、大塚電子株式会社製の粒度分布計「Photal LAP-3000/3100」で容易に測定できるものである。本発明のジェットインク用ポリマー微粒子の平均粒子径は、5~700nm、好ましくは、10~500nmなる範囲であり、最大粒径は1000nm以下、好ましくは800nm以下で、かつ粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターのm値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上のものである。

【0110】平均粒子径が700nmを越えると、インクジェットの径内を詰まらせる原因になるため好ましくない。また粒子径にばらつきが大きい、即ち、粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターのm値が1.2以下であると、全くジェットインク用ポリマー微粒子として使用にできないものではないが、インクジェット装

置内の詰まりを発生させ易く、また最大粒子径が1000nmを越えるものが生成しやすく、好ましくない、この為、必要に応じて、0.1μm程度の孔径を有する、ろ過膜等で、粒子径の大きなポリマー微粒子を除去することもできる。

【0111】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子の最も重要な特徴は、既に述べた如く室温で被膜形成性を有し、有機溶剤に不溶な点にあり、本発明のジェットインク用ポリマー微粒子を用いることにより、従来には見られなかった優れた性能のジェットインクが得られるものである。

【0112】インクジェットの方式には、サーマルバブルジェット方式、ピエゾ方式、コンテニューアス方式(連続型)等があり、それらへ用いるジェットインクとしては、インクの粘度等、各々の方式に適した配合に変える必要はあるが、基本的には本発明のジェットインク用ポリマー微粒子を用いれば、他成分の簡単な配合の変更により、いずれの方式のインクジェットにも対応することができる。

【0113】本発明のジェットインクは、本発明の色材を包含するジェットインク用ポリマー微粒子、主溶剤である水、更に必要に応じて、乾燥防止剤を含有するものである。かかる乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。インクジェット用インクの主溶剤である水は、ノズル目詰まりを回避するために、濾過されたイオン交換水以上のグレードの水を使用することが好ましい。

【0114】このような乾燥防止剤としては、従来からインクジェット用インクに用いられている溶剤を用いることができ、例えば、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキシサイド、イミダゾリジオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0115】これら乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択される。また、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶媒を加えても良い。

【0116】かかる浸透性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成する範囲であればよく、特に限定されないが、最終的に得られるジェットインク中で0.1~10重量%となるような量が好ましい。

【0117】更に特に望むならば、アクリル酸樹脂・ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂、炭酸ナトリウム・水酸化カリウム・N-メチルジエタノールアミン・トリエタノールアミン等のアルカリ性のpH調整剤、酢酸・グリコール酸等の酸性のpH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のためのアニオン性あるいはノニオン性の界面活性剤、

【0118】安息香酸Na・デヒドロ酢酸Na・2-ピリジンチオール-1-オキサイドNa塩等の防腐・防かび剤や、エチレンジアミン四酢酸4Na等のキレート剤等を必要に応じて各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤の添加量は一般に0.01%~数%以内である。

【0119】以下、本発明を参考例、実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、部及び%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

#### 【0120】

##### 【実施例】

(参考例1) (イオン形成性を有するポリオール(A)の調製例)

2,2-ジメチロールプロピオン酸62部と、イソホロンジイソシアネート156部と、酢酸エチル200部とをフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら80℃まで昇温、同温度に4時間保持し、イソシアネート基含有率の減少が認められなくなった後に、50℃に降温し、「プラクセル212」(ダイセル化学工業株式会社製、ポリカプロラクトンジオール; 平均分子量=1250)の582部を投入し、80℃で2時間反応した。

【0121】赤外吸収線スペクトル分析(以下、IRと称す。)で、イソシアネート基が無くなったことを確認し、不揮発分が80%、溶液酸価が26、溶液水酸基価26で、25℃におけるガードナー粘度がZ6なる目的樹脂を得た。これをPO-1とする。

【0122】(参考例2) (イオン形成性を有するポリオール(A)の調製例)

スチレン250部、メチルメタクリレート157部、β-ヒドロキシメタクリレート63部と、メタアクリル酸30部と、パーブチルO(日本油脂株式会社製のtert-ブチルパーオキシオクトエート)の8部との混合液を得、次いで、この混合液の75部とメチルエチルケトン(MEK)500部とをフラスコに仕込、窒素シール下に攪拌しながら、75℃に30分間保持した後、残りの混合液を2時間にわたって滴下し、更に同温度で12時間反応させて、不揮発分50%で溶液酸価が20、溶液水酸基価が25、かつ粘度がZなる目的樹脂を得た。これをPO-2とする。

【0123】(参考例3) (イオン形成性を有するポリオール(A)の調製例)

1,6-ヘキサンジオール123部、ネオペンチルグリコール83部、アジピン酸424部、2,2-ジメチロールプロピオン酸71部をフラスコに仕込み、150℃

で2時間保持した後、5時間を要して230℃まで昇温し、さらにその温度に8時間の間保持し、エステル化反応を行った。

【0124】その後、50℃まで降温し、MEK300部を仕込み、不揮発分70%、溶液酸価40、溶液水酸基価44で、25℃におけるガードナー粘度がZ2-Z3なる目的樹脂を得た。これをPO-3とする。

【0125】(ポリイソシアネート化合物)ポリイソシアネート化合物としては、次の2種類のものを使用し

(1)「バーノック DN-950」(大日本インキ化学工業株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートアダクト型ポリイソシアネート樹脂; 固形分換算イソシアネート基濃度=16.8%)の固形分を用いた。これをPI-1とする。

【0126】(2)「バーノック DN-980S」

(大日本インキ化学工業株式会社製のヘキサメチレンジイソシアネートを用いて得られるイソシアヌレート型ポリイソシアネート樹脂; イソシアネート基濃度=21.0%)。これをPI-2とする。

【0127】(実施例1) C. I. Solvent Black 43(保土谷化学工業株式会社製)18.8部をメチルエチルケトン(MEK)の136部に溶解させた後、PO-1の146部とTEAの7.5部を混合し、さらにPI-2の41部、及びジブチル錫ジラウレート0.1部とを混合し有機相を得た。この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の628部からなる水相に徐々に投入し分散体を得た。

【0128】次いで、水31部とジエチレントリアミン3.5部との水溶液を徐々に投入し、30分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0129】得られた微粒子分散体は、不揮発分25%で、粒度分布計「Photall LAP-3000/3100」(大塚電子株式会社製; 動的光散乱法)による平均粒子径は0.09μmであった。(以下、平均粒子径は該粒度分布計にて同様に測定した。)また、得られた粒度分布より計算されたワイブル確立分布の形状パラメーターのm値(以下、m値と表記する)は1.9であった。この微粒子分散体をMG-1とする。

【0130】(実施例2) C. I. Solvent Black 43の42.2部をMEKの136部に溶解させること以外は、実施例1と同様にして、不揮発分が25%、粒子径が0.21μmで、m値が1.6の微粒子分散体を得た。この微粒子分散体をMG-2とする。

【0131】(実施例3) C. I. Solvent Black 43の17.3部をMEKの63部に溶解させ、PO-2の206部、PI-1の59部、TEAの4部との有機相と、水の621部からなる水相、及び水

の43部とジエチレントリアミンの4.7部とを用いるようにした以外は、実施例1と同様にして、不揮発分が25%、粒子径が $0.12\mu\text{m}$ で、m値が1.5の微粒子分散体を得た。この微粒子分散体をMG-3とする。

【0132】(実施例4) MICROPIGMO WMBK-5 (オリエンタル化学工業製)の40部をPO-3の137部と混合攪拌下し、60℃にて加熱減圧して水とMEKとを除去した後、MEKの194部とTEAの11部を混合し、さらにPI-2の58部、ジブチル錫ジラウレート0.1部を均一に混合して有機相と

得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水644部からなる水相に投入して、黒色の分散体を得られた。

【0133】次いで、この分散体に、水の25部とヒドラジンの2.8部との水溶液を投入し、30分そのまま攪拌し、更に、80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して溶剤を除去し、不揮発分が25%で、粒子径が $0.32\mu\text{m}$ で、m値が1.5の黒色の微粒子分散体を得た。この微粒子分散体をMG-4とする。

【0134】(比較例1) C. I. Solvent Black 43の10部をMEKの90部に溶解させ、不揮発分が10%の黒色分散体を得た。この黒色分散体をMG-5とする。

【0135】(比較例2) C. I. Solvent Black 43の10部をMEKの50部に溶解させた後、ウォーターゾルS-744 (大日本インキ化学工業性製水溶性アクリル樹脂; 不揮発分が40%)の225部を混合し、さらに水の500部を混合攪拌した後、80℃で減圧蒸留して溶剤を除去し、不揮発分が25%で、粒子径が $0.32\mu\text{m}$ で、m値が1.2の黒色の微粒子分散体を得た。この微粒子分散体をMG-6とする。\*

\*【0136】実施例1~4、並びに比較例1、2で得られた、それぞれの黒色微粒子分散体を用いて以下のようにしてインクジェット用インクを作成し、比較検討を行ったものを、まとめて表1に示す。評価試験の項目とそれぞれの試験概要は以下の通りである。

【0137】(インクの調整と印刷) 孔径 $1.0\mu\text{m}$ のミリポアフィルターを通した各々の黒色微粒子分散体60部に、グリセリン20部と水20部とを配合し、攪拌混合して評価用のジェットインクを作成し、得られたインクをピエゾ式インクジェットプリンター(シャープ株式会社製IO-735)を用い、富士ゼロックス社製PPC用紙に文字を印刷した。

【0138】(保存安定性): 100ccのガラス瓶に、各々、得られた黒色微粒子分散体を入れ、40℃で30日間静置し分散体の沈降状態を目視で判定した。

(放置乾燥性): スライドガラス上にインクを滴下し、水分の蒸発に伴う乾燥性を評価し判定した。

【0139】(滲み性): 印刷物をルーペにて拡大し、フェザリングと呼ばれる髭状の線の滲みの程度を目視で判定した。

(耐水性): 印刷物の表面に水を滴下し、外観を判定した。

【0140】評価判定の基準は、以下の通りである。

◎: 良好なもの

○: ほぼ良好なもの

△: 軽度の異常が認められるもの

×: 部分的に異常がみとめられるもの

××: 好ましくない異常が認められるもの

【0141】

【表1】

製造インク	保存安定性	放置乾燥性	滲み性	耐水性
MG-1のインク	◎	◎	◎	◎
MG-2のインク	○	◎	◎	◎
MG-3のインク	◎	◎	◎	○
MG-4のインク	◎	○	◎	◎
MG-5のインク	◎	○	××	××
MG-6のインク	○	○	×	×

【0142】

【発明の効果】本発明は、インクジェットの詰まりがなく、貯蔵安定性に優れ、かつ優れた摩耗性、耐久性耐水性、耐溶剤性、耐薬品性を持つジェットインク用ポリマ

一微粒子と、それを用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、長く印刷部が鮮明なジェットインクを提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 J 3/12

C 0 9 D 11/10

識別記号

C F F

P T U

庁内整理番号

F I

C 0 8 J 3/03

技術表示箇所

C F F

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 14 年 5 月 9 日 (2002. 5. 9)

【公開番号】特開平 8-218015  
 【公開日】平成 8 年 8 月 27 日 (1996. 8. 27)  
 【年通号数】公開特許公報 8-2181  
 【出願番号】特願平 7-25184  
 【国際特許分類第 7 版】

C09D 11/00 PSZ  
 C08G 18/32 NDT  
 18/65 NEZ  
 C08J 3/03 CFF  
 3/075 CFF  
 3/12 CFF  
 C09D 11/10 PTU

## 【F I】

C09D 11/00 PSZ  
 C08G 18/32 NDT  
 18/65 NEZ  
 C08J 3/12 CFF Z  
 C09D 11/10 PTU  
 C08J 3/03 CFF

## 【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 2 月 7 日 (2002. 2. 7)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】色材を内包し、平均粒子径が 5～700 nm で、最大粒子径が 1000 nm 以下で、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターの m 値に於いて 1.3 以上で、有機溶剤に不溶であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする、ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 2】有機溶剤が、アセトンである、請求項 1 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 3】架橋構造を有するポリマー微粒子である、請求項 1 または 2 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 4】ウレタン系微粒子である、請求項 1 または 2 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 5】ポリウレタンポリ尿素構造を有するポリマー微粒子である、請求項 3 に記載のジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 6】イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) と色材とを予め混合した後、該ポリオール

(A) へのイオン対の形成と、ポリイソシアネート

(B) との混合し、ポリアミン (C) を含む水に分散させ、ウレタン化反応と尿素化反応をさせてポリウレタンポリ尿素構造を有するポリマー微粒子を調製することを特徴とする、ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 7】イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) とポリイソシアネート (B) とポリアミン (C) とを、ポリオール (A) 中の水酸基とポリアミン (C) 中のアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート (B) 中のイソシアネートの当量が 1 以上となる範囲で用いる、請求項 6 記載ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 8】分子中にカルボキシル基を有するポリオール (A) 中の水酸基当量と、ポリイソシアネート (B) 中のイソシアネート基当量の比率が 0.2:1～0.7:1 である、請求項 7 記載のインクジェット用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 9】イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) とポリイソシアネート (B) の総量中の 0.3 モル%以上が 3 官能以上の官能基を有するポリオール (A) および/またはポリイソシアネート (B) である、請求項 7 記載ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 10】色材とを予め混合したポリオール

(A)とポリイソシアネート(B)とを非反応性の有機溶剤の存在下で混合して有機相を調製した後、ポリアミン(C)を含む水に分散させる、請求項6、7、8または9記載のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項10】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)が、分子中にカルボキシル基を有するポリオールである、請求項6、7、8または9記載のジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項11】 請求項1～5のいずれか一項記載のインクジェット用ポリマー微粒子を必須の成分として含んでなることを特徴とする、ジェットインク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、水等の分散媒に対して安定で、室温において被膜形成性を有し、しかもアセトン等の有機溶剤に対して不溶な被膜を形成するものであり、本発明のポリマー微粒子を含んで成るジェットインクは、インクジェット記録方式に最適な耐久性の優れたインクを与えるものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】即ち、本発明は、色材を内包し、平均粒子径が5～700nmで、最大粒子径が1000nm以下で、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値に於いて1.3以上で、有機溶剤に不溶であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする、ジェットインク用ポリマー微粒子である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、本発明は、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と色材とを予め混合した後、該ポリオール(A)へのイオン対の形成と、ポリイソシアネート(B)との混合し、ポリアミン(C)を含む水に分散させ、ウレタン化反応と尿素化反応をさせてポリウレタンポリ尿素構造を有するポリマー微粒子を調製することを特徴とする、ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】削除

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】削除

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】更に、本発明は、前記インクジェット用ポリマー微粒子を必須の成分として含んでなることを特徴とする、ジェットインクである。